

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

新穎與超細微無機螢光體合成特性鑑定與應用之研究(二)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC89 - 2113 - M - 009 - 014

執行期間：88年 8月 1日至89年7月 31日

計畫主持人：陳登銘

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位： 國立交通大學應用化學系

中 華 民 國 89 年 10 月 30 日

新穎與奈米無機螢光體合成特性鑑定與應用之研究 (二)

The Synthesis, Characterization, and Applications of Novel and Nanocrystalline Inorganic Phosphors (II)

計畫編號：NSC 89-2113-M-009-014

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：陳登銘 國立交通大學應用化學系

E-mail:tmchen@cc.nctu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫計探討四種有效的化學製程，分別用以合成新穎鋁酸鹽以及奈米粒徑的鋁酸鹽、鎵酸鹽、硫化鋅鎘等無機螢光體。本計畫之主旨，在於探討上述螢光體之主體晶體結構與缺陷、螢光光譜、發光特性(如：輝度、色溫、發光效率)與螢光衰減期之相互關係，以期瞭解並進而能改善上述螢光體的發光效率與螢光特性，以其了解螢光體物性及化學性質。

本研究除在學術上探討平面顯示器所使用螢光材料的發光光譜學與衰減等基本特性之外，並可為將來所探討的螢光體之應用，預先建立所需的上述材料發光學的特性參數。

關鍵詞： $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$, $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{19}:\text{R}$, $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體、奈米微粒、光致發光、磷光材料、長餘輝磷光材料、微結構

Abstract

The investigation is attempted to investigate the correlation among the host compositions, crystal defects and microstructure, luminescent spectra and decay properties for at least four categories of phosphors, i.e., $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{12}\text{O}_{19}:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Mn}^{2+}$, Cr^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} , Eu^{3+}), and $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{S}:\text{Mn}^{2+}$. The main goals are to understand and improve on the luminescence efficiency and decay properties of these phosphors. The establishment of materials parameters such as chemical stability and optical properties will be investigated.

In the end of the research, we hope to (a)

understand the fundamentals and relevant mechanism(s) of photoluminescent (PL) and decay properties of the investigated phosphors for flat panel displays and (b) to establish relevant materials parameters for practical applications.

Keywords: Phosphors, nanoparticles, decay life time, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$, $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{19}:\text{R}$, $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Mn}^{2+}$, photoluminescence (PL) spectra, brightness, chromaticity coordinates, microstructure.

二、緣由與目的

本計劃研究內容主要分為四大子題，其相關的研究背景與動機分別簡述如下：

(一) 主體效應對陽離子激活 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Mn}^{2+}$, Cr^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} , Eu^{3+}) 螢光體發光特性之研究

本子研究之主旨在合成新穎的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ 鋁酸鹽，除探討其發光特性外，並擬以 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 深入瞭解了解 $(\text{Sr,Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ 主體組成與晶體結構的變化對 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Mn}^{2+}$, Cr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) 系列螢光體發光特性所產生的效應。

(二) 以溶膠-凝膠法合成磁鉛礦型 $\text{Sr}(\text{Al,Ga})_{12}\text{O}_{19}:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Eu}$, Tb , Cr , Mn) 螢光體與其發光特性研究

1971 年 Bergstein 等人[1]曾嘗試合成摻雜錳離子的 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 及 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ，其合成途徑包括氧化、還原、陽離子交換等方式。在氧化製程條件下，位於八面體格位(octahedral site)的 Mn^{4+} 會產生紅光；在還原製程條件下，位於四面體格位(tetrahedral site)的 Mn^{2+} 會產生綠光；由陽離子交換所合成的 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ ，位於 Sr^{2+} 格位或五配位的 Al^{3+} 格位的 Mn^{2+} 會產生黃橘色。

Verstegen 等人於 1973 年觀察摻雜錳

離子的 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}$ 或 $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$ 等氧化物的發光現象，他們發現 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 之發光與 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 或 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 所產生的綠光很近似。1974 年 Versteegen 等人[2]更深入地探討了可應用在日光燈照明的六方晶相且分別為 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tl^+ 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 等活化離子激活的鋁酸鹽及鎵酸鹽螢光體。在這些螢光體中，有些具有高量子效率如： $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ 及 $\text{Sr}_5\text{Mg}_6\text{Al}_5\text{O}_{94}$ ，且其放射強度會受溫度影響。

Kobzareva 等人[3]則於 1976 年針對 $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ 雙組成系統的相圖分別以 X 光繞射和微熱分析(DTA)鑑定其相純度，並計算晶格常數，結果觀察到的三元鋁氧化物，包括： $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_7\text{Ga}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 、 $-\text{SrGa}_2\text{O}_4$ 、 $-\text{SrGa}_2\text{O}_4$ 、 SrGa_4O_7 、 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ 等穩定相存在。1990 年 Kimura 等人則合成 $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}$ (M= Al, Fe, Ga) 單晶並研究其晶格中雙三角錐格位 (bipyramidal lattice site) 與中心原子分裂與否和是否產生不和諧熱振動 (anharmonic thermal vibration) 的可能性，並提出四種假設模型。其研究發現低溫時中心原子 M 的對稱降低而分裂為二的可能性極高。

Graetsch 等人於 1993 年詳細探討了 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ 晶體結構，並認為其結構係由 RSR^*S^* 次晶格所構成 (* 表示對六方 C 晶軸旋轉 180 度之對稱運算)，同時亦對雙三角錐格位做了一番研究。此外，Kadyroya 等人於 1997 年探討了 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca(Ba)Al}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$ 兩個連續固溶液系列，並以 X 光繞射、紅色光譜與晶體光譜等方法對此二固溶液系列進行特性鑑定。基於文獻上對 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 作為螢光體主體的熱烈探討，加上近年來 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 被認為是極具潛力的電漿平面顯示器用所使用的綠色螢光材料，因此，本子研究試圖探討 $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{19}:\text{R}$ 螢光體之化學合成途徑，並試圖了解主體組成之變化對其發光特性之效應[4]。

本子研究試圖在 $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{12}\text{O}_{19}:\text{R}$ (R = Mn^{2+} , Cr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) 螢光體中摻雜不同活化劑，以調控其放射光的波長。並藉此探討兩點關鍵問題：1. 在主體效應中，改變之主體組成陽離子是否為活化劑所取

代？2. 關於發光過程所遷涉到的躍遷機制，須考慮活化劑離子是否容易受主體效應造成之共價性或結晶場強度變化而產生重大影響。

(三) 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$ 與 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{R}$ (R = Mn^{2+} , Cr^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} , Eu^{3+}) 螢光體的化學合成、特性鑑定與發光性質研究

奈米螢光體由於粒子大小接近原子、分子本身的尺寸，導致其在發光學特性不同於體態(bulk)物質，而其製備與特性研究尚在發展階段。奈米螢光體粒徑的尺寸 (particle size)、晶粒形貌(morphology)、發光特性、衰減期(decay time)、亮度(luminous, 單位為 cd)、輝度(brightness, 單位為 cd/m^2) 及其合成的方法，都是文獻上研究的重點[5-7]。反之，一般商用螢光粉平均粒徑多在數微米以上，但尺寸越小晶粒的粒徑分佈越均勻的螢光粉，可大幅減少單位面積的塗佈量可節省成本，對於目前發展大面積，高亮度的顯示器小顆粒螢光粉將對成本節省產生極大助益。

本子研究以微乳液法[8]合成數個系列 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$ 螢光體，並以化學溶膠法[9]與 solvothermal 法[10]合成 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 與 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ 等兩系列奈米螢光體，以深入瞭解了解螢光體微結構的變化對鎵酸鋅奈米微粒發光性質之效應。

三、研究方法

本計畫中所有螢光體樣品之製備分別採用固態高溫燒結法、溶膠-凝膠法、微乳液法、化學溶膠法與 Solvothermal 法進行，所合成的螢光體樣品係以日本 Mac Science 公司生產之 MXP-3 X 光自動繞射儀。此外，螢光光譜之量測儀係採用美國 Jobin-Yvon Spex 公司生產之 Fluorolog-3 型螢光光譜儀，其光源為 450W 氙燈，可掃描波長範圍為 220-900 nm，量測波長之精確度為 1.0 nm。利用單光儀、光柵及靈敏度的調整，先求得最佳激發波長，並且使用適當激發波長，以測量各類螢光體放射光譜。

場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)係利用國科會設於交通大學國家毫微米實驗室(NDL)中的 Hitachi S-4000 型掃描式電子顯微鏡進行樣品均勻性與表面微結構分

析，電子源為場發射尖絲，操作電壓為 500V 到 30kV，解析度可達 15Å (30kV 時)。本儀器係利用電磁場偏折聚焦電子，同時利用電子和物質產生背向散射電子及二次電子原理成像。而掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)則是利用日本 JEOL 公司生產 JEM-2000FX 型 STEM 進行粉體粒徑與晶粒形貌分析與測定，工作電壓為 200kV。

BET 比表面積測量係以 Micromeritics, U.S.A. ASAP2000 型之物理化學吸附測試儀進行樣品表面積量測。

色度座標之分析 (Analysis of C.I.E. chromaticity coordinates) 係將樣品量測所獲得之光致發光光譜，分析波長與強度相對應之關係，利用工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫計算軟體，以決定螢光體樣品色度座標的(x,y)值，再繪製成色度座標圖。

四、結果與討論

(一)主體效應對陽離子激活 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ 螢光體發光特性之研究

本研究於 1,200 成功地合成的固溶液 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ，我們進而由固溶液 X 光繞射圖譜所精算之晶格常數與晶格體積發現晶格尺寸隨 x 值之增加而呈線性遞減。

此外， $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 主體在紫外光的激發下並無自身活化的現象而在摻雜 Bi^{3+} 與 Tb^{3+} 離子之後，則成為藍綠光之發射體，而在摻雜 Mn^{2+} 與 Eu^{3+} 離子之後，則成為橘紅光之發射體。在 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) 主體激發光譜中，隨 Ca^{2+} 取代量增加，主體晶格共價性及結晶場強度增加導致活化劑離子之發射峰波長呈現紅位移。而在 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ 系列中，因樣品會吸收可見光，因此無光致發光發射光譜產生。另一方面，在 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 系列激發光譜中， $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 等離子因 f 電子受外層電子遮蔽效應的影響對應於 f-f 遷移的發射峰波長並無位移產生。

此外 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}, \text{Tb}$ 光譜顯示：因 Eu^{3+} 離子在主體晶格中不易被還原成 Eu^{2+} 離子，因此並無電荷轉移的情形發生，但由於 Eu^{3+} 離子激發光譜吸收峰與

Tb^{3+} 離子的放射峰呈部分重疊，光致發光光譜顯示 Tb^{3+} 離子可能將部分能量傳遞給 Eu^{3+} 。

在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Tb}, \text{Ce}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}, \text{Ce}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Yb}, \text{Ce}$ 等系列螢光體中，由於無法經由還原而產生 Ce^{3+} 離子，因此三者中均無法觀察到 $\text{Tb}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$ 電荷轉移或能量轉移的現象。

以脈衝雷射激發 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ (或 Bi^{3+}) 系列螢光體以量測其衰減期的結果顯示此兩系列螢光體的衰減期相當短，其中 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 約為 0.24-0.64 毫秒之間，而 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 約為 0.16-1.06 微秒的範圍，且兩者均無長餘輝現象。

(二)離子激活 ZnGa_2O_4 奈米螢光粉之化學合成、微結構與發光特性之研究

本研究藉由 w/o(water-in-oil) 微乳液 (reverse microemulsion) 法合成不同系列離子激活的奈米鎵酸鋅螢光粉，其主旨在於探討此一奈米螢光材料之製程(如圖一所示)與微結構變化對其發光特性的影響，並與傳統固態法所合成的體態鎵酸鋅螢光體做比較。

利用微乳液法可於 500 合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$ (R 為 $\text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 等四系列奈米螢光體，以掃描式與穿遂式電子顯微鏡發現其平均粒徑約為 10-25 奈米，而比表面積為 83.61 m^2/g ，前者約為固態法所合成者的 1/10 至 1/20，而後者則為固態法所合成者之 80 倍。此外，紫外光致發光與陰極射線發光光譜顯示上述四系列奈米螢光粉之主體吸收或放射峰波長相對於體態樣品均呈現紅位移，而活化劑離子之吸收或放射波長偏移均不明顯或呈不規則偏移。然而奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (或 Tb^{3+}) 之衰減期均較固態法合成者為短。至於以兩種製程所合成的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$ 螢光粉其色度座標亦呈顯著不同。

在氧缺陷與 ZnGa_2O_4 與發光特性關係的探討方面，本研究發現 ZnGa_2O_4 晶格常數隨氧缺陷增加而縮小；其激發峰與發射峰波長則隨氧缺陷增加而呈現藍位移現象，此可能由於氧缺陷導致鎵酸根的電荷轉移能量發生變化所導致。

(三) 以溶膠-凝膠法合成磁鉛礦型 Sr(Al,Ga)₁₂O₁₉:R (R = Eu, Tb, Cr, Mn) 螢光體之研究

溶膠-凝膠法較固態法更可有效地降低合成溫度與燒結的時間，本研究發現最佳的製程條件為燒結溫度為 1100 °C、燒結時間為 9 小時；而傳統固態法卻高達 1400 °C 的高溫且燒結時間長達 24 小時。

光致發光光譜顯示：隨著主體晶格尺寸增大，Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:Eu³⁺ 與 Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:Tb³⁺ 的放射峰波長並無明顯的變化，此乃因為 4f 電子易受到外層 5s² 及 5p⁶ 電子的遮蔽效應，能階不易受到結晶場強度變化的影響所致；而過渡金屬離子中電子遷移能量則受到結晶場強度影響很大，故 Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:Cr³⁺ 隨 Ga³⁺ 取代量增加，則呈現紅位移；反之，Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:Mn²⁺ 隨 Ga³⁺ 取代量增加，則呈現藍位移。

溶膠-凝膠法所製備的 SrAl₁₂O₁₉ 與 SrGa₁₂O₁₉ 主體，其平均粒徑分別為 200-500 nm 和 250-600 nm 之間，而 SrAl₁₂O₁₉ 比表面積為 24.0 m²/g，而固態法所合成的螢光體則平均粒徑較大，且分布之均勻性極差，SrAl₁₂O₁₉ 平均粒徑約在 300nm-1.4μm 之間，比表面積為 7.3 m²/g，SrGa₁₂O₁₉ 平均粒徑則大約在 300nm-4μm 之間。

脈衝雷射對 Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:R 系列螢光體衰減期的量測結果，顯示此系列螢光體的衰減期在 0.1 微秒至 1 毫秒之間(10⁻⁷ 至 10⁻³ 秒)的範圍，所以屬於遵守選擇律而衰減期較短而產生的螢光放射。

(四) 奈米 ZnS 與 (Zn,Cd)S 螢光體微粒之製備、特性鑑定與發光特性研究

本研究以化學溶膠法成功地合成 (Zn_{1-x}Cd_x)S 與 (Zn_{1-x}Cd_x)S:Mn²⁺ 二系列奈米材料的固溶液。由 XRD 的研究顯示，Cd²⁺ 離子取代量增加，兩系列螢光體晶格常數呈線性的變化，此顯示固溶液之形成。化學溶膠法之製程流程如圖二所示。

在 (Zn_{1-x}Cd_x)S 奈米螢光體系列中，其共價性及能隙的改變，使得自身活化的放射峰產生紅位移現象；而在 (Zn_{1-x}Cd_x)S:Mn²⁺ 系列中，則發現放射峰產生藍位移現象。

ZnS 為自身活化之藍光螢光體，摻雜

Mn²⁺ 離子之樣品為發橘光之螢光體，而摻雜稀土離子 Tb³⁺ 之樣品則為發綠光之螢光體。

此外，本研究亦以固態燒結法、化學溶膠法與 Solvothermal 法(製程流程如圖三所示)以合成 ZnS:Mn²⁺ 螢光體，並針對其下列晶粒粒徑、比表面積、發光強度、衰減期等四種特性比較。

	固態 燒結法	化學 溶膠法	Solvothermal 合成法
晶粒粒徑	0.6 μm	5 nm	5 nm
比表面積	3.05 m ² /g	89.24 m ² /g	35.34 m ² /g
發光強度	弱	強	中
衰減期	2.3 ms 215 μs	729 μs- 59.3 μs	261 μs- 17.2 μs

此外，以化學溶膠法合成 ZnS:Mn²⁺ 與 CdS:Mn²⁺ 奈米螢光體微粒的製程研究顯示：兩種主體均產生由立方至六方晶型的相變化，其對應相變臨界溫度分別為 500 °C 與 400 °C。

本研究亦顯示奈米粒子因其量子效應與體態螢光體比較其吸收光譜波長而產生藍位移現象：奈米 ZnS 與體態 ZnS，其吸收波長往短波長移動 35nm。另一方面，我們以 Solvothermal 合成法成功地製備 ZnS:Tb³⁺ 奈米螢光體，在光致發光光譜中，可得到四組特性放射峰 ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3)。

五、結論

本研究分別以高溫燒結法、微乳液法、化學溶膠法與 solvothermal 法成功地合成了 (Sr_{1-x}Ca_x)₃Al₂O₆:R, ZnGa₂O₄:R, Sr(Al_{1-x}Ga_x)₁₂O₁₉:R, (Zn_{1-x}Cd_x)S 與 (Zn_{1-x}Cd_x)S:Mn²⁺ 等四系列螢光體，並分別針對各系列螢光體之主體組成、微結構與晶體結構對其發光特性之效應做詳盡之探討，並加以詮釋。本研究之主要貢獻除研發新穎螢光體之外，並開發新合成途徑以製備奈米螢光體，最終對各系列螢光材料之基礎特性，如：發光行為與機制，作深入了解。相信本計劃所獲得之成果將有助於將來螢光

材料之研發與基礎發光特性之深入了解。

六、參考文獻

- [1] A. Bergstein and W. B. White, J. Electrochem. Soc. 118, 1166 (1971).
- [2] J. M. P. J. Verstegen, J. Solid. State. Chem. 7, 468 (1973); J. M. P. J. Verstegen, J. Electrochem. Soc. 121, 1623 (1974).
- [3] V. P. Kobzareva, L. M. Kovba, L. M. Lopato, L. N. Lykova, and A. V. Shevchenko, Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Ed. 21, 904 (1976).
- [4] 陳登銘, 施甫岳, “主體與溫度效應對磁鉛礦型鋁鋅酸鹽螢光體發光特性之研究”中國稀土學報 17, 635 (1999)
- [5] R. N. Bhargava, D. gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett., 72, 416 (1994).
- [6] Teng-Ming Chen and Y. -W. Chen, J. Solid State Chem. 150, 204-208 (2000).
- [7] W. P. Zhang, P. B. Xie, C. K. Duan, K. Yan, M. Yin, L. R. Lou, S. D. Xia and J. C. Krupa, Chem. Phys. Lett. 292, 133. (1998).
- [8] D. Langevin, Acc. Chem. Res. 21, 255 (1988); P. Ayyub, A. N. Maitra and D. O. Shah, Physica C 168, 571 (1990).
- [9] 劉昌輝, 孫聆東, 廖春生, 嚴純華, 發光學報 20, 243(1999); 劉昌輝, 孫聆東, 廖春生, 嚴純華, 發光學報 20, 247(1999)
- [10] Y. Li, Y. Ding, Y. Zhang and Y. Qian, J. Phys. Chem. Solids, 60, 13 (1999).
- [10]

